

О.Ю. Береза<sup>1</sup>, Н.Ю. Філоненко<sup>2</sup>, О.С. Баскевич<sup>3</sup>

## Дослідження впливу енергії зв'язку на утворення бормістячих фаз у сплавах системи Fe–B–C

<sup>1</sup> Дніпропетровський державний аграрний університет, 49600, м. Дніпропетровськ, вул. ім. Ворошилова, 25

<sup>2</sup> Дніпропетровська державна медична академія 49046, м. Дніпропетровськ, пл. Жовтнева, 16

<sup>3</sup> Державний віщий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», 49000, Дніпропетровськ, пр. Гагаріна, 8

У роботі досліджували морфологію і механізм утворення багатофазних включень у сплавах системи Fe–B–C. Отримані результати показали, що енергія зв'язку між атомами заліза і бору більше за енергію зв'язку між атомами заліза і вуглецю. Показано, що в центрі багатофазного включення утворюється борид  $Fe_2B$ , оточений бороцементитом  $Fe_3(CB)$ , а зовнішня оболонка – кубічний борокарбід  $Fe_{23}(CB)_6$ .

**Ключові слова:** багатофазні включення, енергії зв'язку, борид  $Fe_2B$ , бороцементит  $Fe_3(CB)$ , кубічний борокарбід  $Fe_{23}(CB)_6$ .

Стаття поступила до редакції 12.04.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

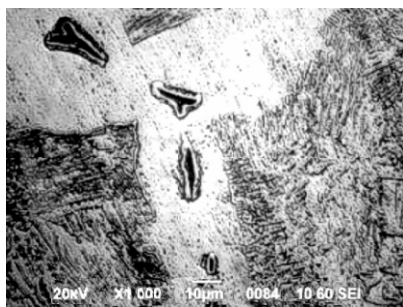
У структурі конструкційних сталей перлітного класу, що містять бор, відбувається утворення елементів структури, які мають багатофазну будову і розташовуються переважно по межах зерен [1]. У роботі [2] показано, що в структурі сталей аустенітного класу, що містять бор і церій, відбувається утворення багатофазних включень, які розташовуються по межах аустенітних зерен. Автори вказаних робіт [1, 2] висувають припущення про те, що включення можуть складатися з декількох фаз, що містять бор. Однак, більш детальні відомості про будову багатофазних включень відсутні, тому викликає зацікавленість проведення дослідження структури і механізмів утворення багатофазних включень у сплавах системи Fe–B–C.

Дослідження проводили на зразках із вмістом вуглецю 0,2 - 0,7 % (мас.) і бору 0,003 - 0,5 % (мас.). Зразки виплавили в печі Таммана, а швидкість

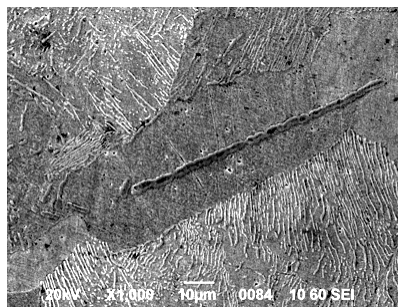
охолодження сплавів складала 10 К/с. Фазовий склад сплавів визначали методом мікрорентгено-спектрального аналізу на мікроскопі JSM - 6490, рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3 в монохроматизованому Fe -  $K_{\alpha}$  – випромінюванні, а також за допомогою оптичного мікроскопа «Неофот - 21». Для визначення особливостей утворення багатофазних включень сплави, які досліджували піддавали методу пошарового шліфування.

Мікроструктура сплавів із вмістом вуглецю 0,3 - 0,6 % (мас.) і бору 0,01 - 0,5 % (мас.) у вихідному стані після виплавки являла собою ферито-перлітну суміш з багатофазними включеннями (рис. 1).

На наведених фотографіях мікроструктури добре видно, що багатофазні включення розташовані переважно по межах колишніх аустенітних зерен. На рис. 1,а видно, що такі включення мають більш дисперсну морфологію в порівнянні зі сплавами з

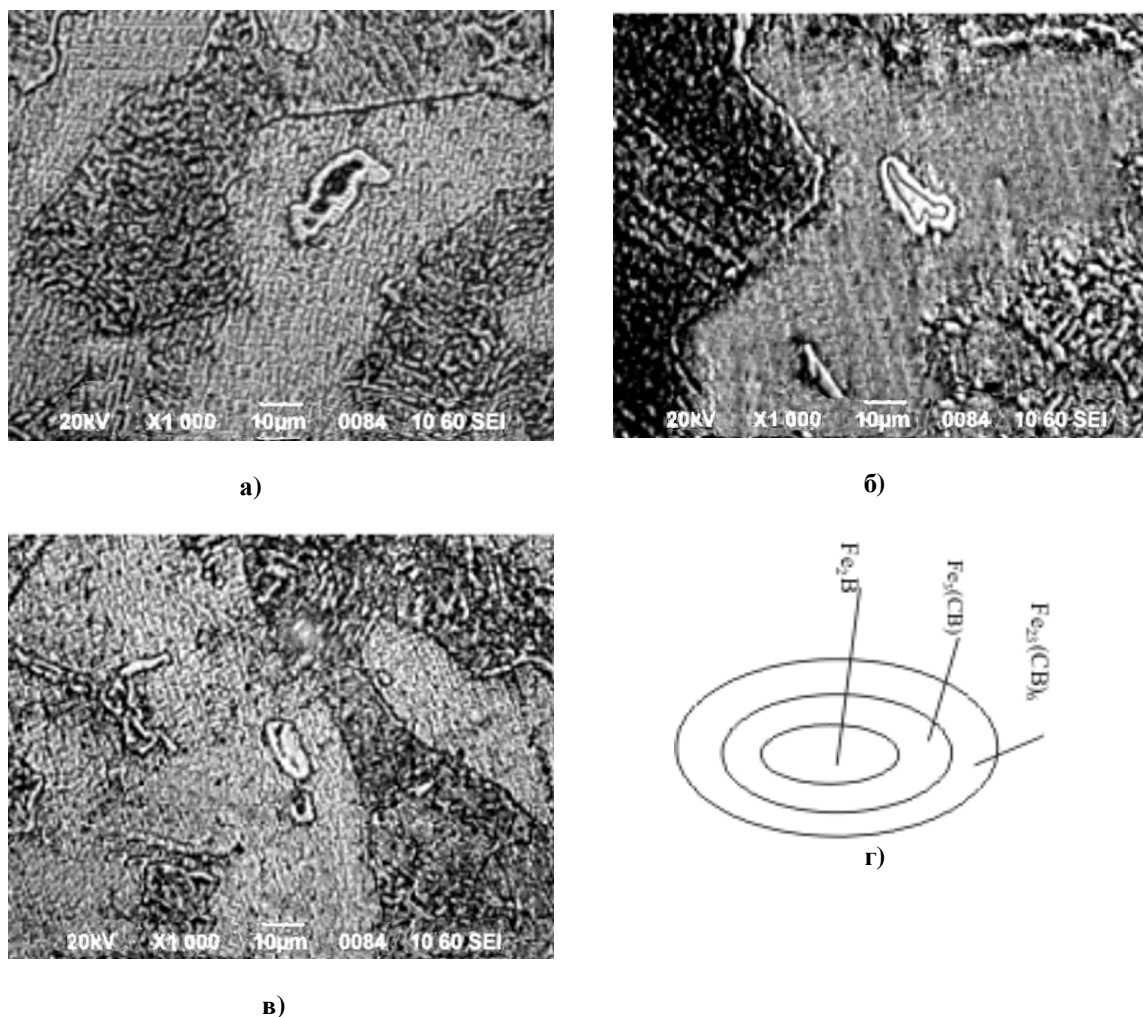


а)



б)

Рис. 1. Мікроструктура сплаву, що містить бор з багатофазними включеннями із вмістом: а) бору 0,06 %, вуглецю 0,5 %, б) бору 0,1 %, вуглецю 0,5 % (мас.),  $\times 1000$ .



**Рис. 2.** Морфологія багатофазного включення сплаву, що містить бор із вмістом бору 0,06 %, вуглецю 0,5 % (мас.) після пошарової сошлифовки: а) початкова мікроструктура, б) другий шар багатофазного включення, в) внутрішній шар багатофазного включення, х 1000, г) схема будови трифазного включення.

більшим вмістом бору. При малому вмісті бору в сплаві 0,01 - 0,05 % (мас.) розмір багатофазних включень складає 2,0 - 3,4 мкм. Із збільшенням змісту бору в сплаві (рис. 1, б) ці включення набувають більш цілісну структуру, а їх об'ємна частка зростає. При збільшенні вмісту бору до 0,5 % (мас.) у сплаві розмір багатофазних включень збільшується до 1,5 - 2,5 мкм. Дослідження показали, що зовнішня фаза багатофазного включення – це кубічний борокарбід Fe<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub>. Після зняття шару затовшки 50 – 70 мкм з поверхні багатофазного включення залишається середня фаза. Мікроструктурний і мікрорентгеноспектральний аналіз середньої фази показав наявність бороцементиту Fe<sub>3</sub>(CB) (рис. 2, б). Подальше зняття шару товщиною 70-90 мкм дозволило спостерігати в мікроструктурі внутрішню фазу багатофазного включення, якою був визначений борид Fe<sub>2</sub>B (рис. 2, в). Отже, дослідження показали, що структура багатофазних включень складається з трьох фаз, які ілюструє схема на рис. 2, г. Згідно запропонованої схеми трифазного включення

(рис. 2, г) в центрі включення утворюється борид Fe<sub>2</sub>B, оточений бороцементитом Fe<sub>3</sub>(CB), а його зовнішня оболонка складається з кубічного борокарбіду Fe<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub>.

Аналіз отриманих результатів дозволив описати механізм утворення трифазного включення в основі якого лежить послідовність перитектоїдних перетворень.

У результаті взаємодії аустеніту і первинного бориду заліза Fe<sub>2</sub>B відбувається утворення бороцементиту, виникнення якого можна пояснити проходженням перитектоїдної реакції:  $g + Fe_2B \rightarrow Fe_3(CB)$ . У результаті взаємодії аустеніту і бороцементиту Fe<sub>3</sub>(CB) відбувається виділення кубічного борокарбіду Fe<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub> утворення якого можна пояснити наступною перитектоїдною реакцією:  $g + Fe_3(CB) \rightarrow Fe_{23}(CB)_6$ .

Внаслідок обмеженої розчинності і поверхневої активності бор сегрегує на неоднорідностях структури, частково витісняючи вуглець [3]. При цьому на межах зерен аустеніту утворюються

включення як боридної фази Fe<sub>2</sub>B, так і фаз, що містять і бор, і вуглець: Fe<sub>3</sub>(CB) і Fe<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub>. Присутність фаз Fe<sub>3</sub>(CB) і Fe<sub>23</sub>(CB)<sub>6</sub> в структурі багатофазних включень свідчить про те, що зони сегрегації бору та вуглецю практично співпадають. Враховуючи те, що в центрі багатофазного включення утворюється борид Fe<sub>2</sub>B, можна зробити висновок: сегрегація бору при високих температурах нагріву відбувається інтенсивніше, ніж вуглецю.

Викликає зацікавленість оцінка енергії зв'язку між атомами Fe-Fe, Fe-C і Fe-B і те, як вона впливає на утворення боридних фаз. Для оцінки енергії зв'язку, Fe-B, Fe-C, Fe-Fe використовували квантово-механічні розрахунки [4 - 6].

Для розрахунку енергії зв'язку необхідно розв'язати ряд задач:

- про рух електрона в полі двох кулонівських ізотропних гармонічних осциляторів;
- про розрахунок електрон-електронної взаємодії;
- про вплив заряду, який проникає на стійкість

хімічних зв'язків.

Загальну енергію окремого хімічного зв'язку можна розрахувати :

$$E = E_1 + E_{e-e} + E_{\hat{e}\hat{o}\hat{e}} + W_1 + W_2,$$

де W<sub>1</sub> і W<sub>2</sub> - збудження, що викликаються коливальним рухом кулонівських центрів і заряду, який проник в структуру сплаву.

Рівняння Шредінгера для електрона, що знаходиться в полі двох кулонівських центрів, які коливаються, має оператор потенційної енергії [4]:

$$\Delta y + 2[E + U(r_1, r_2)]y = 0, \quad (1)$$

де r<sub>1</sub> і r<sub>2</sub> - відстань від електрона до першого і другого атома, E - енергія електрона в полі двох кулонівських центрів. Тоді рівняння Шредінгера в еліпсоїдних координатах має вид:

$$\left\{ \frac{4}{R^2(I^2 - m^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial I} (I^2 - 1) \frac{\partial}{\partial I} + \frac{\partial}{\partial I} (1 - m^2) \frac{\partial}{\partial I} + \frac{4}{R^2(I^2 - 1)(1 - m^2)} \frac{\partial^2}{\partial j^2} \right] \right\} y + 2[E + U(I, m)]y = 0, \quad (2)$$

де ψ - хвильова функція, R - відстань між атомами.

Рівняння (2) має розв'язок, якщо запропонований потенціал дозволяє рівнянню (2) розділитися на кулонівський потенціал - U<sub>кул</sub> та коливальний - U<sub>кол</sub>:

$$U(I, m, j) = U_{\hat{e}\hat{o}\hat{e}}(I, m, j) + U_{\hat{e}\hat{i}\hat{e}}(I, m, j)$$

$$U_{\hat{e}\hat{o}\hat{e}}(I, m, j) = \frac{2}{R} \left[ \frac{Z_1}{1+m} + \frac{Z_2}{1-m} \right];$$

$$U_{\hat{e}\hat{i}\hat{e}}(I, m, j) = \frac{R^2 \omega^2}{8} (I^2 + m^2), \quad (3)$$

де ω - частота основних коливань атомів.

Рівняння (2) еквівалентне системі трьох звичайних рівнянь:

$$\left[ \frac{\partial}{\partial m} (1 - m^2) \frac{\partial}{\partial m} + \frac{\Lambda^2}{1 - m^2} - m^2 e + mZ^+ + A \right] Y(m) = 0 \quad (4)$$

$$\left[ \frac{\partial}{\partial I} (I^2 - 1) \frac{\partial}{\partial I} - \frac{\Lambda^2}{I^2 - 1} + I^2 e + IZ^+ - A \right] X(I) = 0 \quad (5)$$

$$\left[ \frac{\partial^2}{\partial j^2} + \Lambda^2 \right] \Phi(j) = 0. \quad (6)$$

Тоді хвильову функцію можна представити у вигляді: y = Y(I) · X(m) · Ô(j),

де 1 ≤ I ≤ ∞, -1 ≤ m ≤ 1, 0 ≤ j ≤ 2p, e =  $\frac{ER^2}{2}$ ,

Z<sup>(±)</sup> = (Z<sub>1</sub> ± Z<sub>2</sub>)R; A - стала розділення.

Розв'язком рівняння (4) є функції Уіттекера, рівняння (5) - приєднані функції Лежандра, (6) - Ô(j) = exp(iΛj), де |Λ| - ціле число

Розрахунок енергії зв'язку проводили за формулою:

$$E_{k,\Lambda,n} = \frac{\langle Y_{k,\Lambda,n} | H_0 | Y_{k,\Lambda,n}^* \rangle}{\langle Y_{k,\Lambda,n} | Y_{k,\Lambda,n}^* \rangle}, \quad (7)$$

де H<sub>0</sub> - гамільтоніан двоцентрової задачі, k, Λ, n - квантові числа :

$$H_0 = \frac{4}{R^2(I^2 - m^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial I} (I^2 - 1) \frac{\partial}{\partial I} + \frac{\partial}{\partial I} (1 - m^2) \frac{\partial}{\partial I} + \frac{4}{R^2(I^2 - 1)(1 - m^2)} \frac{\partial^2}{\partial j^2} \right]$$

Енергія на зв'язку в основному стані:

$$E_{\frac{1}{2},0,0} = \frac{4 \left[ \frac{1}{2} (a - Z^+) + e^{4a} \cdot E_i(-4a) \cdot (a^2 - a \cdot Z^+ - \frac{1}{4} a) \right]}{R^2 \left[ \frac{1}{2a} - \frac{4}{3} a \cdot e^{4a} \cdot E_i(-4a) \right]}, \quad (8)$$

де  $Z^+ = Z_1 + Z_2$ ,  $Z_1$  і  $Z_2$  – ефективні заряди атомів,  $a = 0,5 + \sqrt{(Z_1 + Z_2)R}$ .

Розрахунок електрон-електронних взаємодій

проводили за допомогою детермінанта Слетера:

$$E_{e-e} = \left\langle y_{\det} \left| \frac{1}{r_{1,2}} \right| y_{\det}^* \right\rangle = \frac{4}{R \left[ \frac{1}{2a} - \frac{4}{3} a \cdot e^{4a} \cdot E_i(-4a) \right]^2} \cdot \left[ \left( \frac{3}{40a^2} + \frac{1}{20a^2} \right) \cdot (C + \ln 2a) + e^{8a} E_i^2(-8a) \left( \frac{3}{40a^2} + \frac{11}{20a} + \frac{7}{5} + \frac{8a}{15} \right) + e^{4a} E_i^2(-8a) \frac{4a^2}{15} + e^{4a} E_i^2(-4a) \left( -\frac{3}{20a^2} + \frac{1}{2a} - \frac{1}{5} \right) + \frac{1}{8a} - \frac{1}{10} \right]. \quad (9)$$

Вплив атома, який проник розглядатимемо з точки зору впливу кулонівського центру на окремо

вибраний хімічний зв'язок як деяке збурення [4]:

$$W_1 = \frac{1}{I+1} \left[ \frac{1-\Lambda^2}{4} - \frac{A}{2} + \frac{Z^+}{2} - \frac{e}{2} \right] + \frac{1-\Lambda^2}{4 \cdot (I+1)^2} + m^2 \cdot e - m \cdot Z^- + A$$

$$W_2 = \frac{2Z_3}{R} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{m=-p}^p (-1)^m (2p+1) \frac{(p-|m|)!}{(p+|m|)!} P_p^{(|m|)}(I_<) Q_p^{(|m|)}(I_>) P_p^{(|m|)}(m_2) Q_p^{(|m|)}(m_2) e^{im(j-j_3)}, \quad (10)$$

де  $I_2 = \frac{r_1+r_2}{R}$ ;  $m_2 = \frac{r_1-r_2}{R}$ ;  $I_{<}$  – більша або менша з величин;  $P_p^{(|m|)}(I_<)$  і  $Q_p^{(|m|)}(I_>)$  приєднані

функції Лежандра I і II роду.

Тоді з урахуванням збурення енергія хімічного зв'язку буде:

$$E = \frac{\langle y | H_0 + W_1 + W_2 | y^* \rangle}{\langle y | y^* \rangle} = E_{\frac{1}{2}, 0, 0}^{(R)} + E_{e-e} +$$

$$+ \sum_{i=1}^N \frac{4aZ_i}{R_i \left[ \frac{1}{2a} - \frac{4a}{3} e^{4a} E_i(-4a) \right]} \left\{ Q_0^0(I_2) \left[ \frac{2}{3} e^{4a} E_i(-4a) - \frac{1}{4a^2} \right] - \frac{1}{8a^2 e^{2a(I_2-1)}} [P_2(I_2)P_2(m_2) - 1] \cdot \right.$$

$$\cdot \left[ e^{2a(I_2+1)} E_i(-2a(I_2+1)) - e^{2a(I_2-1)} E_i(-2a(I_2-1)) \right] - Q_2(I_2)P(m_2) \left[ \frac{2}{3} e^{4a} E_i(-4a) + \right.$$

$$\left. + (I_2^2 - 1) e^{2a(I_2-1)} E_i(-2a(I_2-1)) + e^{-2a(I_2-1)} \left( \frac{1}{2a} - \frac{1}{4a^2} - \frac{I_2}{2a} \right) + \frac{1}{4a^2} \right] +$$

$$+ Q_0(I_2)P_2(I_2)P_2(m_2) \left[ (I_2^2 - 1) e^{2a(I_2+1)} E_i(-2a(I_2+1)) - \left( \frac{1}{2a} - \frac{1}{4a^2} - \frac{I_2}{2a} \right) e^{-2a(I_2-1)} \cdot \right.$$

$$\left. \cdot P_2(I_2)P_2(m_2) \cdot \left[ e^{4a} E_i(I_2+1) E_i(-2a(I_2+1)) + \frac{1}{2a} e^{-2a(I_2-1)} \right] \right\} + E_{\dot{\sigma}\dot{\sigma}}$$

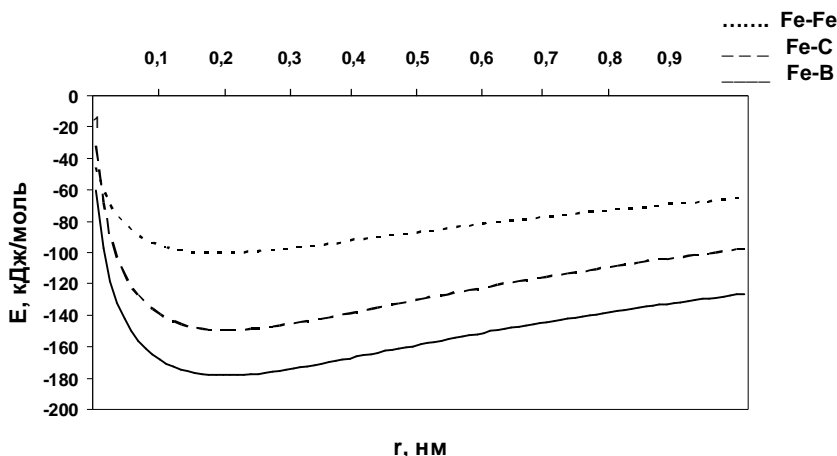


Рис. 3. Залежність енергії зв'язку від довжини зв'язку.

де  $E_{\text{Coulomb}}$  - енергія кулонівської взаємодії.

Результати розрахунку надані на рис. 3.

Розрахунок енергії зв'язку показав, що найбільша енергія зв'язку відповідає зв'язку між атомами заліза і бору (рис. 3), що узгоджується з результатами, наведеними в роботі [8]. Отже, вірогідність утворення бориду заліза  $\text{Fe}_2\text{B}$  в сплаві системи Fe-B-C більша, ніж вірогідність утворення карбідів заліза і більша, ніж вірогідність утворення фаз, що містять і бор, і вуглець  $\text{Fe}_3(\text{CB})$  і  $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ .

## Висновки

Встановлено, що енергія зв'язку впливає на утворення фаз, що містять бор в сплавах системи Fe-B-C.

Встановлено, що в сплавах на залізній основі із вмістом вуглецю 0,3 - 0,6 % (мас.), бору 0,01 - 0,5 %

(мас.) утворюються фази, що містять бор, які входять у склад багатофазний включень.

Вперше встановлена структура трифазного включення і показано, що в центрі включення утворюється борид  $\text{Fe}_2\text{B}$ , оточений бороцементитом  $\text{Fe}_3(\text{CB})$ , а зовнішня оболонка складається з кубічного борокарбиду  $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ . Крім того, утворення трифазних включень відбувається по межах колишніх аустенітних зерен, що свідчить про частковий збіг зон сегрегації бору і вуглецю.

Вперше показано, що енергія зв'язку між атомами заліза і бору переважає енергію зв'язків заліза і вуглецю у фазах, що містять бор.

**Береза О.Ю.** - проф. док. ф.-м. н., завідувач кафедри фізики і металознавства;  
**Філоненко Н.Ю.** - викладач кафедри фізики;  
**Баскевич О.С.** - ст. н. с., к. ф.-м. н.

- [1] Ja.E. Gol'dshtejn, V.G. Mizin. Modificirovanie i mikrolegirovanie chuguna i stali (Metallurgija, Moskva, 1986).
- [2] M.P. Braun. Vlijanie legirujushhh jelementov na svojstva stali (Gosudarstvennoe izdatel'stvo, Kiev, 1962).
- [3] I.I. Frantov, S.A. Golovanenko, A.V. Nazarov, S.M. Hromov. Kachestvennye stali i splavy 3, 20 (1978).
- [4] I.V. Komarov, L.I. Ponomarev, S.Ju. Slavjanov. Sferoidal'nye i kulonovskie sferoidal'nye funkcii. (Glavnaja redakcija fiziko-matematicheskoy literatury, Moskva, 1976).
- [5] V.V. Sobolev, A.V. Chernaj, A.S. Baskevich. Materiali I mizhnarodnoi konferencii: modeli, prognoz, zapobigannja. 30 veresnja - 3 zhovtnja 2009 r. (Dnipropetrovs'k, 2009), p. 179.
- [6] Ju.S. Dashko, A.S. Baskevich. Visnik Dnipropetrovs'kogo universitetu. Himija 2, 144 (1998).
- [7] A.S. Baskevich, A.I. Chehun. Kvantovo-mehanicheskoe modelirovanie vzaimodejstvija nizkotemperaturnoj plazmy s poverhnost'ju tverdogo tela. (Sb. nauch. trudov "Plazmotehnoligija-95", Zaporozh'e, 1995).
- [8] N.Ju. Filonenko, I.M. Spiridonova. Utvorennja tverdih rozchiniv vprovadzhennja-zamishhennja v borvmistjachih splavah Physics and Chemistry of Solid State 10(3), 609 (2009).

N.Yu. Philonenko, Ye.Yu. Beryoza, A.S. Baskevich

## **Study of Energy in Communication Formation of Phase Containing Boron in the Alloy Fe-BC**

*Dnepropetrovsk State Medical Academy*

*4, Oktyabr'skaya Square, Dnepropetrovsk, Ukraine, UA-49050, [natph@mail.ru](mailto:natph@mail.ru)*

The paper examined the morphology and mechanism of formation of multiphase inclusions in alloys of Fe-B-C. The value of binding energy calculated using quantum mechanical calculations. The results showed that the energy of Fe-B more energy of Fe-C. Shown that in the center of multiphase inclusion formed boride  $\text{Fe}_2\text{B}$ , surrounded phase  $\text{Fe}_3(\text{CB})$ , and outer shell -  $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ .

**Key words:** multiphase inclusions, binding energy, iron boride  $\text{Fe}_2\text{B}$ , boron cementite  $\text{Fe}_3(\text{CB})$  and cubic boron carbide  $\text{Fe}_{23}(\text{CB})_6$ .